

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MANUFACTURE OF PLATED MATERIAL

Patent number: JP61064882
Publication date: 1986-04-03
Inventor: KANBE TOKUZO; others: 02
Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD;THE; others: 01
Classification:
- **International:** C23C18/28
- **European:**
Application number: JP19840184519 19840905
Priority number(s):

Abstract of JP61064882

PURPOSE: To obtain a plated plastic material by supporting noble metallic ions on a plastic material with a surface treating agent having noble metal capturing action and by forming a metallic film having high bonding strength by electroless plating.

CONSTITUTION: Phenol resin powder is well mixed with an aminosilane compound such as gamma-aminopropyltriethoxysilane as a surface treating agent having noble metal capturing action and an aqueous PdCl soln., and the mixture is dried and held at about 110 deg.C to support Pd ions on the surface of the powder. This powder is put in an electroless plating, soln., preferably an electroless nickel plating soln., and plating is carried out under stirring to obtain nickel plated powder. By this method a plated material suitable for use as a resin additive for providing electric conductivity is obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 公開特許公報 (A) 昭61-64882

⑯ Int.Cl.
C 23 C 18/28識別記号 庁内整理番号
7011-4K

⑯ 公開 昭和61年(1986)4月3日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 めつき材料の製造方法

⑰ 特願 昭59-184519
⑰ 出願 昭59(1984)9月5日

⑰ 発明者 神戸 徳蔵 我孫子市泉38-17
 ⑰ 発明者 川上 浩 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社内
 ⑰ 発明者 慶谷 八百三 新治郡根村吾妻二丁目805-204
 ⑰ 出願人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号
 ⑰ 代理人 弁理士 曾我道照 外3名
 ⑰ 出願人 工業技術院長
 ⑰ 復代理人 弁理士 曾我道照 外3名

明細書

① 発明の名称

めつき材料の製造方法

② 特許請求の範囲

- 1 合成樹脂材を予備処理後無電解めつき処理して合成樹脂めつき材を製造する方法において、合成樹脂材に貴金属捕捉性表面処理剤にて貴金属イオンを捕捉させた後に無電解めつき処理することを特徴とする、めつき材の製造方法。
- 2 合成樹脂材がアーノール樹脂粉末である特許請求の範囲第1項記載のめつき材の製造方法。
- 3 貴金属捕捉性表面処理剤がアミノシラン系化合物である特許請求の範囲第1項記載のめつき材の製造方法。
- 4 貴金属イオンがバナジウムイオンである特許請求の範囲第1項記載のめつき材の製造方法。
- 5 無電解めつきが無電解ニンケルめつきである。

③ 特許請求の範囲第1項記載のめつき材の製造方法。

④ 発明の詳細な説明

技術上の利用分野

本発明はめつき材の製造方法、更に詳しくは合成樹脂粉末の粒子表面に付着力の優れた無電解めつきによる金属皮膜を形成してなるめつき材の製造方法にかかり、その目的とするところは、導電性の優れたあるいは導電性を付与するための樹脂樹脂加剤に適しためつき材を提供することにある。

従来の技術

一般に、無機又は有機の素材を問わず、その表面に無電解めつき皮膜を形成することは公知である。近時、帯電防止や、電磁波シールドの分野で、各種の導電性材料の開発が盛んであるが、その一つに無機粉末上に無電解めつきした導電材料の検索がされている。

しかし一般に無機粉末のめつき品は、めつき皮膜は比較的良好であるけれども比販が大きい

ために合成樹脂や塗料ビニカルへの配合の際に分散性が悪いなどの欠点がある。

他方、このためについ最近有機素材として樹脂粉末に対して無電解ニッケルめつき皮膜を形成した導電材料の提案がなされた(特開昭59-102953)。

無電解めつきを行う場合、通常、素材に対してエッチング処理又は活性化等の前処理操作を施し、その代表的なものとしては、例えば次の2つの方法があげられる：

III. 感光活性処理(可溶性銀/銀塩例えは塩化銀/銀発化銀/銀の1~10g/l塩酸酸性水溶液に常温で数分浸漬又はスプレー処理)→酸化処理(0.1~1g/l塩化ペラジウムの塩酸酸性水溶液に常温で数分浸漬又はスプレー処理)→無電解めつき；

IV. 鋼鉄化処理(0.1g/l塩化ペラジウム、1~5g/l塩化銀/銀の塩酸酸性コロイド水溶液に常温で数分浸漬処理)→活性化処理(塩酸又は硫酸の10~20%又は苛性ソーダ

の10~20%水溶液に常温で数分浸漬処理)→無電解めつき。

これら従来法はいずれも予じめ化学的(クロム酸一銀酸銀液で30~70℃で数分浸漬)又は物理的(めつき皮膜表面を荒らさないためめつき皮膜の付着性が悪い。しかし樹脂は物理的に荒らすことはできず、又化学的にエッチングすると細かい粒子は溶解してしまう危険があり、又更に、水洗作業も困難であり、排水処理にも手間がかかるだけでなく経済的にも問題がある。

しかし、上記のように、従来の前処理を施して無電解めつきとしても合成樹脂基材は一般に親水性であるのみならず、無機基材と比べて弾性があるため、めつき皮膜の付着力が弱い。

特に、合成樹脂への配合において、各種のミキサーでめつき粉体と混合する際に摩擦作用をめつき皮膜に及ぼすためにめつき皮膜のクラックや剥離が生じて所期の目的とする導電性が得られないことが多い。

発明が解決しようとする問題点

このようなことから、本発明は合成樹脂表面に付着力の大きなめつき皮膜を形成させることにある。即ち、本発明は従来のように合成樹脂表面を化学的又は物理的にエッチングすることなしに、ある種の貴金属捕獲剤を用いて貴金属を該表面に担持させることによつて、如図1無電解めつき皮膜が形成されることを知見し、本発明を完成したものである。

問題点を解決するための手段

すなわち、本発明の要旨とするとところは、合成樹脂材を予備処理後、無電解めつき処理して合成樹脂めつき材を製造する方法において、合成樹脂材に貴金属捕獲性表面処理剤にて貴金属イオンを担持させた後に、無電解めつき処理することを特徴とするめつき材の製造法にかかる。

本発明において、めつき素材は合成樹脂材であれば合成樹脂の種類は問わない。

これら合成樹脂の例としてエノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエスチル樹脂、ナイロン樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポ

リステレン樹脂、ABS樹脂等があげられる。

また、樹脂の形状は球形、丸円形、繊維状等と如何なる形状又は成形物であつてもよく、又大きさも特に限定しない。

本発明は上記の如き、合成樹脂基材に無電解めつき処理するに際し、前処理として樹脂基材の表面に貴金属イオンを貴金属捕獲性表面処理剤にて担持させる処理を行うことを特徴とする。

本発明において貴金属捕獲性表面処理剤というのは、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、水酸基、ニトリル基、ハロゲン基、シリコン又はチタンに結合するアルコキシ基等の官能基を少なくとも1個以上有する有機化合物であつて貴金属イオンをキレート化又は塩を形成するものをいう。

かかる貴金属捕獲性表面処理剤としては、例えばニアミノプロピルトリエトキシシラン、ニアメタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ニアニアミノエチルニアミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン化合

物、ヘキサメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジアミノドекан等のアミノ化合物、マレイン酸、セバシン酸、アクリビン酸等のジカルボン酸、トリエチレンジリコール、ポリエチレンジリコール、ジグリコールアミン等のグリコール化合物、マロンニトリル、ポリアクリロニトリル等のニトリル化合物、イソプロピルトリ(ジオクチルビロフォスフェート)チタネート、テタニウムジ(ジオクチルビロフォスフェート)オキシアセテート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート等のチタネート化合物、マレイン化ポリブタジエン；末端カルボキシル化ポリブタジエン、末端ダリコール化ポリブタジエン、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、等のブタジエン重合体、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸が用いられる。

また、ここで貴金属といふのは化学めつき法からめつき基材表面、例えば粉体表面に金属を析出させる際の被膜効果を示す貴金属をいい、

陽イオンとの混合溶液を予め調製して上記の如き処理で行う場合や、予め上記の如き表面処理した後、次いで貴金属塩水溶液にて浸漬やスプレーあるいは浸潤混合操作にて行う場合があげられる。

溶液が水の場合には前者の方法にて予め貴金属イオンを表面処理剤にて捕捉させた溶液にて処理する方が操作上好ましい。

なお、いずれの場合にも例えば塩化貴金属塩の如き可溶性貴金属塩の濃度は0.05～0.5g/lが好ましい。

かくしてめつき基材表面に貴金属を捕捉させた後は溶液を加熱又は風乾など所定の方法にて乾燥し乾燥する。

なお表面処理剤が加熱において脱水縮合するようなものについては単に溶液の揮散のみならず、0.5～3時間/110～150℃で加熱処理を更に施してキュアリングさせることが好ましい。

合成樹脂めつき基材に対する貴金属イオンの捕

捉えはパラジウム、白金、金等があげられるが、パラジウムが最も好ましい。

樹脂基材の表面に貴金属イオンを上記表面処理剤にて捕捉させるにはこの表面処理剤を適当な溶媒例えば水、又はエチルアルコール、アセトン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等の有機溶媒に溶解させて溶液とし、この溶液にめつき基材である例えば合成樹脂粉体を浸漬等の方法により常温又は加熱下に接触させた後、溶液を揮散させる乾式法や、ヘンシエルミキサー等を用いて機械的に溶液を被覆させる乾式法等がある。溶液中の表面処理剤濃度および使用量はめつき基材の例えば粉体の表面積や密度等あるいは表面処理剤や溶媒等の種類によって異なるものの特に限定はないが、少なくとも合成樹脂のめつき基材表面に該表面処理前の單分子層が形成しうる量を必要とする。

上記表面処理剤にて該表面に貴金属イオンを捕捉させる方法としては、該表面処理剤と貴金

持量はそれらの種類や表面処理剤の濃度あるいは使用目的によって一様ではないが、多くの場合メタルとして0.001～0.1重量%、好ましくは0.01～0.05重量%の範囲が適当である。

このように、前処理を施した後に次いで無電解めつき処理を施す。

本発明においてはどのような有機系材料に対して、化学めつき処理を施し、その表面に金属皮膜を形成させるが、この場合、その化学めつき液としては従来公知の種々のものを採用することができる。また、めつき液中に對して、めつき基材の表面皮膜形成のために添加する金属としては、種々の金属を挙げることができ、例えばNi、Co、Ag、Au、Cu、Pd、Pt、Rh、Ru、Pd等が挙げられる。また、めつき基材の表面に形成させる金属皮膜は、単数の金属の純、合金、例えばNi-Cu、Ni-W、Ni-Fe、Co-W、Co-Fe等から構成させることもできるが、合金皮膜を形成させる場合には、めつき液には、所望に応じた複数の金属塩を添加すればよい。

この場合の化学めつき液は、従来公知の方法に従つて行うことができ、一般的には、金属性、還元剤、酸化剤、緩衝剤、安定剤等を含むめつき液が採用される。この場合、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ほう素ナトリウム、アミノボラン、ホルマリン等が採用され、酸化剤や殺菌剤としては、ギ酸、酢酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリシン、エチレンジアミン、EDTA、トリエタノールアミンなどが採用される。

化学めつき液の代表的組成として、例えば、金属性1.0～2.0g/l、次亜リン酸塩0.5～3.0g/l、pH緩衝剤2～3.0g/lからなるものを挙げることができ、また、好ましくは、このようなめつき液に対して、さらに脂肪酸加剤としてグリシン3～20.0g/lを添加することができる。また、他のめつき液として、金属性1.0～2.0g/l、カルボン酸塩1.0～100g/l、水酸化アルカリ1.0～6.0g/l、炭酸アルカリ3～30.0g/l、ホルマリン1.0～200mM/l

からなるものでその代表的なめつき液を金属性として用、液を挙げることができる。

化学めつき処理は通常、温度90～150℃で、高分子表面に均一な皮膜が形成されるよう、搅拌、例えば空気搅拌を行なながら搅拌するのが好ましい。

化学めつき処理を行う場合、通常は予め処理された化学めつき液に予め処理した粉末を添加して行われるが本発明はめつき液が粉末の混合水や希釈されためつき液又はめつき液化粧あるいはめつき液を形成する一部の溶液を分散液として粉末を均一分散させたスリリー中に化学めつき液を添加してめつき処理することもできる。

本発明による表面に金属皮膜を有する合成樹脂粉末にあつては、金属光沢を示すと共に、導電性を有し、種々の充填剤、例えば、滑石粉、着色剤、着色剤として適用される。既に、プラスチックやゴムに対する充填剤として有利に適用される。

本発明の金属皮膜を有する合成樹脂粉末は、これをプラスチックに対し、1.0～2.0g/gの量を添加することにより、プラスチックに対し、加熱性凸凹シールド性、荷電防止性、導電的強度を付与することができ、このようなプラスチック組成物は、フィルム、シート、パイプ、その他の成形体材料として好適である。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1～11

平均粒径2.5μmのエポキシ樹脂粉末1.0gを、pH2.0に示すような種々の官能基をもつ有機化合物を溶剤(水、エタノール、トルエン、アセトン、ジメチルホルムアミド等)1.00gに溶解させた後、0.5～1.0g量の粉末を溶液に搅拌しながら温度で1時間浸漬させた後、温度110℃で乾燥し溶液を採取した。次に0.1g/lの酸化バラクムの粒度(粒度100μm)に搅拌しながら温度で1.0分浸漬した後、過濾し、100mMの蒸留水で1回水洗してバラクムを

オノを荷口粉末に粗粒させた。次に、この前処理されたエポキシ樹脂粉末を下層用/上層用の組成の均一化ニッケルめつき液中に投入し、搅拌しながら90～150℃の温度でめつき処理し金属化率95%のニッケルめつき粉末を得た。

1/液 ニッケルめつき液組成

金属性ソーダ	2.5g/l
次亜リン酸ソーダ	2.5g/l
クエン酸ソーダ	3.0g/l
酢酸ソーダ	1.5g/l
pH(白酸又は炭酸ソーダ)	4.5～5.5

得られためつき粉末を過酸化水素で少しあげり、1.0秒間乳化でこすつた後、均一化めつき液の表面粗度を測定した。その結果を表1に外因、内因と合せて示す。なお内因はテスターにて測定した。液中に示した符号○は良好、△はやや劣ることを示す。

第 3 表

実験例	表面処理剤	付着力	導電性	外観
1	アミノプロピルトリエトキシラン	○	○	○
2	N-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシラン	○	○	○
3	アミノプロピルトリメトキシラン	○	○	○
4	トリメチレンジアミン	△	○	○
5	ジアミノドデカン	△	○	○
6	マレイン酸	△	○	△
7	イソプロピル(Nエチルアミノ)タブート	△	○	○
8	リノール酸	△	○	△
9	ポリメチルメタクリレート	○	○	○
10	ポリアクリル酸トリル	○	○	○
11	ポリブタジエン	△	○	△

実験例 12～14

平均粒径 2.2 mm のフェノール樹脂粉末 5.0 g を第 3 表に示す種々のシランカップリング剤 7.3 mg 及び塩化パラジウム 2.3 mg の水溶液

200 ml とよく混合しながら乾燥し、更に 110 度で 1 時間保持してパラジウムイオンを粒子表面に担持させた。次いで、このようにして前処理を終えた粉末を炭酸銅 1.1 g と同じ量ニッケルめつき液中に投入し、搅拌しながら 60～70 度の波温でめつき処理し、金属化率 4.0% のニッケルめつき粉末を得た。

得られためつき粉末 7.7 2.8 g とエボキシ樹脂 7.9 (体積分率 1:1) を混練でよく混合し、5.0 × 5.0 × 2.0 mm の板を成形し、その体積固有抵抗を測定した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

表面処理剤	体積固有抵抗
アミノプロピルトリエトキシラン	0.13Ω-cm
N-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシラン	0.10Ω-cm
アミノプロピルトリメトキシラン	0.25Ω-cm

比較例

平均粒径 2.2 mm のフェノール樹脂粉末 5.0 g

を 1/8 塩化鉄/硫酸銀酸性水溶液 500 ml に投入し、45 分間搅拌後、伊通し、1 回脱脂水で洗浄した。次に 0.1 1/8 塩化パラジウム/硫酸銀酸性水溶液 500 ml に添加して 10 分間搅拌後伊通し、1 回脱脂水で洗浄した。このようにして前処理を終えた粉末を実験例 1～11 と同じ無電解ニッケルめつき液中に投入し搅拌しながら 60～70 度の波温でめつき処理し、金属化率 4.0% のニッケルめつき粉末を得た。

得られためつき粉末 7.7 2.8 g を実験例 1～11 と同一の方法で板を成形し、その体積固有抵抗を測定した所 2.1 MΩ-cm であつた。

実験例 15

実験例 1 と同様の方法で平均粒径 2.2 mm のフェノール樹脂粉末を前処理し、次に第 3 表に示す無電解銀めつき液に投入し搅拌しながら 60 度の波温でめつき処理し金属化率 4.0% の銀めつき粉末を得た。

第 4 表

硫酸銅	158/6
パラホルムアルデヒド	158/6
EDTA-2Na	308/6
ジビリチル	10 ppm
フェロシアン化カリ	10 ppm

銀めつきしたフェノール樹脂粉末を次に第 3 表に示す無電解銀めつき液に投入し搅拌しながら 60 度の波温でめつき処理し金属化率 4.0% の銀めつき粉末を得た。

第 5 表

シアン化銀カリ	108/6
シアン化ナトリウム	58/6
奇達ソーダ	48/6
ほう素化水素カリ	5.48/6
得られためつき粉末 7.7 2.8 g を実験例 1～11 と同一の方法で板を成形し、その体積固有抵抗を測定した所 0.05Ω-cm であつた。	

実験例 16

合成樹脂樹くフェノール-ナイロン混合系樹

手続補正書(自発)

昭和59年10月2日

特許序及官報

1. 事件の表示

昭和59年特許願第184519号

2. 発明の名称

めつき材料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本化学工業株式会社

名称 (114)工業技術院長

4. 代理人(日本化学工業株式会社の)

〒100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

丸の内ビルディング4階

電話・東京(210)5811[代表]

氏名 (5787)弁理士 曽我道熙



復代理人(工業技術院長の)

〒100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

丸の内ビルディング4階

電話・東京(210)5811[代表]

氏名 (5787)弁理士 曽我道熙



5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の部

特許59-64882
59.10.2

方式 ④

脂)の衣服用ボタン(直径1.4mm)30コを
0.1重量%アーミノプロピルトリエトキシジ
ランおよび0.03重量%塩化ペチジウムの混合水
溶液を入れて常温にて搅拌しながら30分間及
び処理した後分離して水洗し、次いで乾燥した。

次いで、実施例1と同様に無電解ニッケルめ
つき処理を行ったところ、いずれのボタンも均
一が強固できれいなニッケルめつき皮膜が形成
されていた。

発明の効果

本発明にかかるめつき材は、腐蝕下の抵抗性
のある金属皮膜が形成されるので、電磁波シ
ールド材料、静電防止材料、導電性材料として効
果的に使用できる。

まためつき処理に沿り、予め化学的又は機械
的に被めつき表面をエッティングに粗面化しない
でめつき皮膜が形成されるので光沢性の優れた
ものが得られる。

特許出願人 日本化学工業株式会社

同 工業技術院長

代理人 曽我道熙

6. 補正の内容

明細書第2頁7~8行の「めつき材」を「めつき
材料」と補正する。